

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-94174

⑤ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 平成4年(1992)3月26日

H 01 L 31/04

7522-4M H 01 L 31/04

E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑬ 発明の名称 化合物薄膜太陽電池およびその製造方法

⑭ 特 願 平2-211950

⑮ 出 願 平2(1990)8月10日

⑯ 発 明 者 井 原 卓 郎 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑰ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑱ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 化合物薄膜太陽電池およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 金属電極、少なくともカルコバイライト系化合物よりなる膜を含む光起電力発生層および透明電極を積層してなるユニットセルの複数個を絶縁性基板上に金属電極を基板上にして一列に配置し、各ユニットセルを直列接続してなるものにおいて、一つのユニットセルの金属電極が隣接するユニットセルの透明電極と光起電力発生層の低抵抗化された縁部を介して接続されたことを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

2) 光起電力発生層がp型CuInSe<sub>2</sub>膜およびn型CdS膜である請求項1記載の化合物薄膜太陽電池。

3) 絶縁性基板上に複数の金属電極を間隔を介して一列に配置する工程と、その上に光起電力発生層となる少なくともカルコバイライト系化合物よりなる膜を含む化合物薄膜および透明導電膜を積層する工程と、各金属電極の一方の側の縁部に近接

した領域の上の化合物薄膜および透明導電膜に、ビーム幅方向に中心に対して非対称で金属電極縁部側へは次第に低下し、他側へは急激に低下する強度分布をもつレーザビームを照射し、レーザビームの中心が照射された領域の化合物薄膜および透明導電膜を飛散させて複数の光起電力発生層および透明電極に分割し、その分割部より金属電極の縁部に近い領域の化合物薄膜を低抵抗化する工程とを含むことを特徴とする化合物薄膜太陽電池の製造方法。

4) 化合物薄膜がp型CuInSe<sub>2</sub>膜およびn型CdS膜である請求項3記載の化合物薄膜太陽電池の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はカルコバイライト系化合物を活性層とする薄膜半導体を用いた太陽電池のユニットセルを直列接続してなる化合物薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

カルコバイライト系化合物の $\text{CuInSe}_2$ は、その禁制帯幅が約1eVであって、直接遷移形の帯構造を持ち、pおよびnの両型の導電型を示す。また禁制帯幅2.4eVのCdSとは格子の不整合も1%程度であり、したがって窓層のn型CdSとp型 $\text{CuInSe}_2$ のヘテロ接合で高効率太陽電池を構成することが期待できることから、近年その研究、開発が盛んに進められている。このような化合物薄膜太陽電池から発電した電力を効率良く取り出すためには、非晶質Si太陽電池においても行われているように、例えば第2図に示すようにユニットセルが直列接続されるような構造にするのが一般的である。この構造は、ガラス、アルミナなどの絶縁性基板1上にオーム性接触用の金属電極21,22,23...を一系列に並んだ複数の短冊状に形成し、その上に光起電力発生層であるp型 $\text{CuInSe}_2$ 層31,32,33...、n型CdS層41,42,43...ならびに $\text{ZnO}$ やITOなどからなる透明電極51,52,53...を順に積層する。そして、例えば金属電極22の縁部近くにおいて $\text{CuInSe}_2$ 層31,32およびn型CdS層41,42の間隙を満たす透

CdS層の一部欠落により、金属電極の一部と透明電極の一部がオーム性接触する、いわゆるショートがないことが重要である。

しかしながら、前記従来方法のように、 $\text{CuInSe}_2$ 層およびCdS層の形成と透明電極の形成の間に $\text{CuInSe}_2$ 層およびCdS層のパターニング工程が入るプロセス構成にすると、機械的スクライブ法が主に用いられるパターニング工程において、発生する微小な破片や雰囲気中のほこり等により、 $\text{CuInSe}_2$ 層やCdS層に傷がついてショートが発生したり、表面が汚染されて透明電極との良好な接触が妨げられることが起こる。表面の汚染を除去するためには、透明電極の形成前に表面の清浄化を行うことになるが、この清浄化工程を入れると、CdS層や $\text{CuInSe}_2$ 層をさらに傷つけ、ショート発生の確率が高くなり、また当然太陽電池の製造工数が増すという欠点があった。

本発明の目的は、上記の欠点を除き、パターニング工程や清浄化工程によるショート発生のおそれがなく、少ない製造工数で製造できる化合物薄

膜太陽電池の縁部が接触するようにして、一つのユニットセルの金属電極が隣接するユニットセルの透明電極とが接続される構造となるように両電極および $\text{CuInSe}_2$ 層、CdS層のパターンを構成することにより各ユニットセルを直列接続する。

一般に、このような直列接続型化合物薄膜太陽電池の形成は、金属電極層の形成、金属電極のパターニング、 $\text{CuInSe}_2$ 層の形成、CdS層の形成、 $\text{CuInSe}_2$ 層とCdS層のパターニング、透明電極の形成、透明電極のパターニングの順序で行われ、各層のパターニングには、レーザスクライブ法、機械的スクライブ法、フォトリソグラフィ法などのプロセス技術が用いられる。

(発明が解決しようとする課題)

直列接続型化合物薄膜太陽電池において良好な性能を得るためには、金属電極とこれに接触する隣接するユニットセルの透明電極間の抵抗が小さいこと、一つのユニットセル内の金属電極と $\text{CuInSe}_2$ 層間およびCdS層と透明電極間の接触が良好であること、ならびに、特に傷等による $\text{CuInSe}_2$ 層や

膜太陽電池および製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するために、本発明は、金属電極、少なくともカルコバイライト系化合物よりなる膜を含む光起電力発生層および透明電極を積層してなるユニットセルの複数の個を絶縁性基板上に金属電極を基板側に於いて一列に配置し、各ユニットセルを直列接続してなる化合物薄膜太陽電池において、一つのユニットセルの金属電極が隣接するユニットセルの透明電極と光起電力発生層の低抵抗化された縁部を介して接続されたものとす。また、本発明の化合物薄膜太陽電池の製造方法は、絶縁性基板上に複数の金属電極を間隔を介して一列に配置する工程と、その上に光起電力発生層となる少なくともカルコバイライト系化合物よりなる膜を含む化合物薄膜および透明導電膜を積層する工程と、各金属電極の一方の側の縁部に近接した領域の上の化合物薄膜および透明導電膜に、ビーム幅方向に中心に対して非対称で金属電極縁部側へは次第に低下し、他側へは急激に低下

する強度分布をもつレーザビームを照射し、レーザビームの中心が照射された領域の化合物薄膜および透明導電膜を飛散させて複数の光起電力発生層および透明電極に分割し、その分割部より金属電極の縁部に近い領域の化合物薄膜を低抵抗化する工程とを含むものとする。

#### (作用)

積層された化合物薄膜および透明導電膜にレーザビームを、照射する場合、レーザビーム照射の効果はビーム強度により異なる。強度が十分小さい場合は何も変化が起こらず、強度を増していくと化合物薄膜により形成されているp-n接合が破壊されて低抵抗化し、透明導電膜と金属電極が電気的にショート状態となる。さらに強度を増すと、カルコバイライト系化合物膜が吸収したレーザ光エネルギーにより溶融、飛散し、この時カルコバイライト系化合物膜上の他の化合物薄膜および透明導電膜も除去される。レーザビームをスリットやミラー等の光学系によりビーム幅方向の出力強度分布が中心に対して非対称となるように調

50を1 $\mu$ mの厚さでスパッタ法により積層する。

ユニットセル間の分割および電気的接続にはNd:YAGレーザを利用した。第3図(a)はNd:YAGレーザのTEM<sub>00</sub>モードでのビーム幅方向の出力強度分布を、第3図(b)はこのレーザビームを化合物薄膜太陽電池に照射した状態を示す図である。b-c-dの強度範囲の領域ではMo膜20上のCuInSe<sub>2</sub>膜30、CdS膜40、ZnO膜50が除去される。一方a-b間、d-e間の強度範囲の領域ではCuInSe<sub>2</sub>膜とCdS膜のp-n接合が破壊されて低抵抗化し、透明電極と金属電極が電気的にショート状態となる接続部60が形成される。ユニットセル間の分割および電気的接続には、このビーム幅のうち、スリットを通して中心に対して非対称なa-b-c-dの範囲を利用する。この強度範囲のレーザビームを、第1図(a)に示した積層構造にガラス基板1を通して照射して得られる構造を第1図(b)に示す。第1図(b)のように照射部の一方の第3図のa-bに相当する領域では、低抵抗接続部61,62…が形成されて透明電極51,52,53…と隣

接すれば、化合物薄膜と透明導電膜を分割して各ユニットセルの光起電力発生層および透明電極を形成し、その分割部的一方で透明電極と金属電極がショートし、他方で絶縁状態を維持し、その結果1本のレーザビーム照射でユニットセルの直列接続構造を形成することが可能である。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を第2図と共通の部分に同一の符号を付した図を引用して説明する。第1図(b)は本発明であるレーザ光線によるユニットセル間の分割および電気的接続を行う直前の化合物薄膜太陽電池の状態を示す図である。この状態の構造は次のようにして得られる。即ち、まずガラス基板1上にMo膜をスパッタ法により1 $\mu$ mの厚さで形成し、これをレーザスクライブ法によりパターンニングして矩形状の金属電極21,22,23…を形成する。次に、この上にp型CuInSe<sub>2</sub>膜30およびn型CdS膜40をスパッタ法により各々1.5 $\mu$ m,0.2 $\mu$ mの厚さで形成し、これらの層のパターンニングを行うことなく、その上にZnO層からなる透明導電膜

接するユニットセルの金属電極22,23…とが電気的に接続され、照射部の他方の第3図のb-c-dに相当する領域では、隣接するユニットセルの透明電極間が電気的に絶縁される。

上記の実施例では、レーザビームをガラス基板1を通して照射したが、セラミック基板を用いる場合には、レーザビームを基板の反対側から照射する。なお、金属電極形成のパターンニングをレーザスクライブ法で行う場合は出力強度は第3図における強度よりも高くする。

本発明は、光起電力発生層がp型CuInSe<sub>2</sub>膜とn型CdS膜とからなる場合に限らず、CuInSe<sub>2</sub>膜によるpn接合、あるいは他のカルコバイライト系化合物を用いたpn接合によって形成されるときにも実施できる。

#### (発明の効果)

本発明によれば、パターンニングされた金属電極上に光起電力発生層のための化合物薄膜を形成後、これらの層のパターンニングを行うことなくその上に透明導電膜を積層し、ビーム幅方向の出力強度

特開平4-94174(4)

分布が中心に対して非対称となるレーザー光を照射することにより、隣接するユニットセル間の透明電極-金属電極の接続と隣接するユニットセル間の分離とを同時に行う方法を適用したので、以下の効果がある。

(i) 化合物薄膜の形成と透明電極の形成の間に化合物薄膜のパターニング工程が入らないため、化合物薄膜に傷がついてショートが発生し、太陽電池の性能が低下することを防ぐことができる。

(ii) パターニング工程の数が一つ減るため製造コストが低減する。

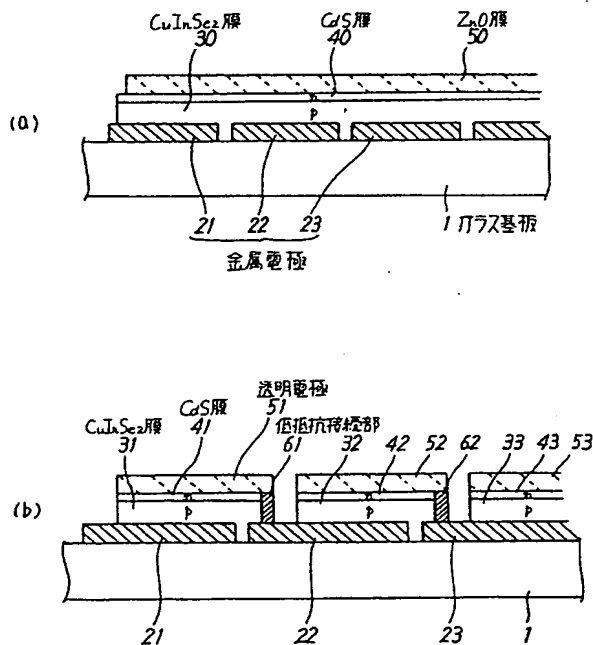
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の製造工程を(a)、(b)の順に示す断面図、第2図は従来の化合物薄膜太陽電池の断面図、第3図はレーザービーム照射効果を示し、そのうち(a)は出力強度分布図、(b)は(a)に示したレーザービームを化合物薄膜太陽電池に照射した状態の断面図である。

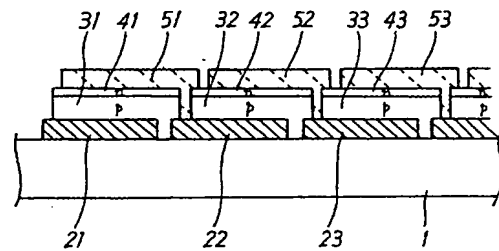
1 : ガラス基板、21,22,23 : 金属電極、30,31,32,33 : p型CuInSe<sub>2</sub>膜、40,41,42,43 : n型

CdS膜、50 : ZnO層、51,52,53 : 透明電極、61,62 : 低抵抗接続部。

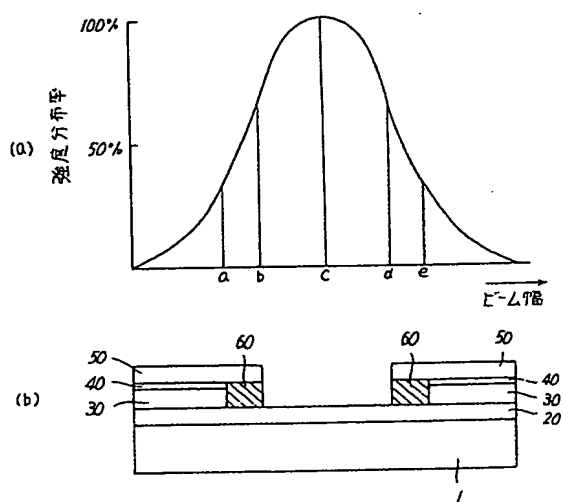
代理人 井ノ口 山 口 昌



第1図



第2図



第 3 図